

5,601,878



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 42 22 194 A 1

⑮ Int. Cl. 5:  
**C 09 D 5/46**  
C 09 D 5/03  
C 09 D 163/00  
C 09 D 133/14  
B 05 D 1/38  
B 05 D 7/26  
// (C09D 163/00,  
167:00)C09D 17/00,  
7/12,7/06,5/38,C08G  
63/20

DE 42 22 194 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 22 194.3  
⑰ Anmeldetag: 7. 7. 92  
⑱ Offenlegungstag: 13. 1. 94

⑲ Anmelder:  
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

⑳ Erfinder:  
Kranig, Wolfgang, Dr., 4403 Senden, DE; Cibura, Klaus, Dr., 4400 Münster, DE; Woltering, Joachim, Dr., 4400 Münster, DE; Hilger, Christopher, Dr., 4400 Münster, DE; Rademacher, Josef, Dr., 4400 Münster, DE

㉑ Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung und für dieses Verfahren geeignete Pulverlacke

㉒ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird, die so erhaltene Basislackschicht mit einem Pulverklarlack überlackiert wird und anschließend Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingearbeitet werden. Als Pulverklarlack wird erfindungsgemäß ein Pulverlack eingesetzt, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel und eine Mischung aus (A) einem Polyanhydrid und (B) einem carboxylgruppenhaltigen Polyesterharz als Vernetzungsmittel enthält. Das Polyesterharz ist herstellbar, indem ein Diol (b1), eine Verbindung (b2), die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthält und (b3) eine Dicarbonsäure in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden.

DE 42 22 194 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 11.93 308 062/181

13/56

1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Lack ein Polymerfilm gebildet wird
- 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend
- 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft auch Pulverlacke, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten.

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen ist bekannt. Mit diesem Verfahren gelingt es, Lackierungen (insbesondere für Automobile) herzustellen, die insbesondere hinsichtlich Glanz, Deckfähigkeit, dekorativem Effekt, Witterungsbeständigkeit und Reparaturfähigkeit deutliche Vorteile gegenüber einschichtigen Lackierungen aufweisen. Um diese Vorteile zu erreichen, müssen jedoch Lacke eingesetzt werden, die ganz besondere, auf das oben beschriebene Lackierverfahren abgestimmte Eigenschaften aufweisen.

Der in Stufe (1) aufgebrachte Basislack sorgt für Farbe, Deckfähigkeit und Effekt (insbesondere bei Verwendung von Metallpigmenten für den Metalleffekt).

Die nach Applikation des Basislacks erhaltene pigmentierte Basislackschicht wird vorzugsweise im nicht eingebrannten Zustand mit einem Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingebrannt. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, daß die in der Basislackschicht enthaltenen Pigmente weder während des Überlackierens mit Klarlack noch während des gemeinsamen Einbrennens in ihrer räumlichen Verteilung und/oder in ihrer räumlichen Orientierung gestört werden. Eine solche Störung führt zu Verschlechterungen des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung. Der auf die Basislackschicht aufgebrachte Klarlack soll der Zweischichtlackierung insbesondere Glanz, Fülle, Decklackstand und Widerstandsfähigkeit gegen Witterung, Chemikalien, Wasser und physikalische Belastungen verleihen. Der Klarlack darf weder während des Einbrennvorgangs eine Störung der Basislackschicht verursachen, er muß aber auch Klarlackfilme liefern, die nach dem Einbrennen auf der Basislackschicht gut haften und die genannten Eigenschaften zeigen.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es wünschenswert, bei dem in Rede stehenden Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen als Klarlacke Pulverklarlaecke einzusetzen. Es wurde daher versucht, unter Verwendung von Pulverklarlacken, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel

Verfahrens zur Herstellung von Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und mit dem Zweischichtlackierungen herstellbar sind, die im Vergleich zu Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der oben beschriebenen Art gelöst, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zweischichtlackierungen erhalten, die gegenüber Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und Methylethylketon, bessere Kratzfestigkeiten und bessere Metalleffekte aufweisen und härter sind als Zweischichtlackierungen des Standes der Technik.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösmiteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-

haltenen Zweischichtlackierungen erweisen sich jedoch als verbesserungsbedürftig.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines

EP-A-226 000, EP-A-226 001, EP-A-226 002  
Es ist bevorzugt, daß in Stufe (1) ein Basislack eingesetzt wird, der ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment enthält.

In Stufe (2) des erfundungsgemäßen Verfahrens werden dem in Stufe (1) applizierten Basislack in einer Abdunstphase die organische Lösemittel bzw. das Wasser entzogen. Es ist bevorzugt, daß in Stufe (2) die Basislackschicht nicht eingebrennt wird. Es ist selbstverständlich auch möglich, in Stufe (2) die Basislackschicht wenigstens teilweise einzubrennen. Das ist aber aus ökonomischen Gründen nachteilig, weil dann zur Herstellung der Zweischichtlackierung zwei anstelle von einem Einbrennvorgang benötigt werden.

Es ist erfundungswesentlich, daß in Stufe (3) des erfundungsgemäßen Verfahrens ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel und als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden

35

40

45

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Unter Pulverklarlacken werden Pulverlacke verstanden, die transparent sind, d. h. sie enthalten entweder keine Pigmente oder sie sind so pigmentiert, daß sie noch transparent sind.

Unter einem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz wird ein Polymer verstanden, das durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar ist, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

Epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind bekannt (vgl. z. B. EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether genannt.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere 5 Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, 10 sind Säuren, wie z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure, Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 500 bis 1500, besonders bevorzugt 600 bis 1200, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 1000 bis 15000, vorzugsweise von 1200 bis 7000, besonders bevorzugt von 1500 bis 5000 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der differential scanning calometrie (DSC)).

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation hergestellt werden.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Pulverklarläcke enthalten als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95 vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0 besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Als Komponente (A) können Polyanhydride von

Polycarbonsäuren oder Mischungen aus Polycarbon-säuren, insbesondere Polyanhydride von Dicarbonsäu-ren oder Mischungen aus Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Derartige Polyanhydride sind herstellbar, indem der Polycarbonsäure bzw. der Mischung aus Polycarbon-säuren Wasser entzogen wird, wobei jeweils zwei Carboxylgruppen zu einer Anhydridgruppe umgesetzt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind gut bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

Als Komponente (A) können auch mit einem Polyol modifizierte Polyanhydride wie sie in der EP-A-299 420 beschrieben werden, eingesetzt werden.

Als Komponente (A) werden vorzugsweise lineare Polyanhydride von aliphatischen oder cycloaliphati-schen Dicarbonsäuren mit 3 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder lineare Poly-anhydride von Mischungen aus solchen Dicarbonsäuren eingesetzt. Konkrete Beispiele für bevorzugt eingesetzte Polyanhydride sind Poly(adipinsäureanhydrid), Poly(azelainsäureanhydrid), Poly(sebazinsäureanh-ydrid), Poly(dodecandisäureanhydrid) und Poly(cyclohexandicarbonsäureanhydrid).

Das als Komponente (B) eingesetzte carboxylgrup-penhaltige Polyesterharz ist erhältlich, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül minde-stens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgrup-pen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäu-ren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, umgesetzt werden.

Die Umsetzung von (b1), (b2) und (b3) wird nach den gut bekannten Methoden der Polyesterharzherstellung durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise bei 140 bis 240, vorzugsweise bei 160 bis 200°C.

Als Komponente (b1) wird ein Diol oder eine Mi-schung aus Diolen eingesetzt. Unter einem Diol wird eine organische Verbindung, die pro Molekül zwei Hy-droxylgruppen enthält, verstanden. Beispiele für ein-setzbare Diols sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Neo-pentylglykol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandiol, Cyclohex-andimethanol, hydriertes Bisphenol-A, Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukte von Bisphenol-A, hydrier-tem Bisphenol-A und Diethylenglykol. Als Komponente (b1) werden vorzugsweise aliphatische oder cycloali-phatische Diole mit 2 bis 16, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder Mischungen aus sol-

eine Mischung aus solchen Verbindungen.

Als Komponente (b2) können beispielsweise Verbin-dungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethylopropan, Pentaerythrit, Trimethylethan und Glycerin.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Dimethylopropionsäure.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei primäre Ami-no- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Diaminopropanol.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Carboxyl- bzw. mindestens eine Säureanhydrid- und ei-ne Carboxylgruppe enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind Trimellithsäure, Trimellithsäureanh-ydrid, Pyromellitsäure und Pyromellitsäureanhydrid.

Als Komponente (b3) wird eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicar-bonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden einge-setzt. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren sind ge-sättigte und ungesättigte aliphatische oder cycloaliphati-sche Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure und Tetrahy-drophthalsäure. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäu-reanhydride sind die Anhydride der genannten Säuren.

Als Komponente (b3) können auch aromatische Di-carbonsäuren und deren Anhydride, wie z. B. Phthalsäu-re, Isophthalsäure und Terephthalsäure eingesetzt wer-den. Der Einsatz von aromatischen Dicarbonsäuren und deren Anhydriden ist weniger bevorzugt.

Die Mischung aus (A) und (B) wird üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Ep-oxidgruppen des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylat-harzes 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen, wobei jede Anhydridgruppe als zu einer Carboxylgruppe äquivalent angesehen wird. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden. Bei dieser Titration wird für jede Anhydridgruppe eine monofunktionelle Carboxylgrup-pe bestimmt.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können neben dem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylat-harz und der Mischung aus (A) und (B) noch einen oder mehrere Vernetzungskatalysatoren, transparente Pig-mente sowie weitere, für Pulverklarlacke übliche Zusät-zte wie z. B. UV-Stabilisatoren und Verlaufshilfsmittel enthalten.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können hergestellt werden, indem das epoxidgruppen-haltige Polyacrylatharz, die Mischung aus (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusätze vermischt werden, die Mischung extrudiert und das erhaltene Ex-trudat vermahlen wird.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren herge-stellten Zweischichtlackierungen können auf beliebige Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff

Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgrup-pen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder

Aus den erfundungsgemäß eingesetzten Pulverklar-lacken können durch Zumischen von weißen oder farbi-gen Pigmenten auch farbige Pulverlacke hergestellt

werden. Diese Pulverlacke können auch zur einschichtigen Beschichtung von beliebigen Substraten, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können mit Hilfe aller für Pulverlacke gebräuchliche Applikationstechniken appliziert werden. Die Pulverlacke werden vorzugsweise elektrostatisch appliziert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

### 1. Herstellung eines epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes

Zu 30,0 Gewichtsteilen Xylol wird innerhalb von 4 Stunden eine Mischung aus 37,06 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 14,40 Gewichtsteilen Glycidymethacrylat, 9,00 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 6,54 Gewichtsteilen Styrol bei 120°C gegeben. Beginnend mit der Zugabe der Monomerenmischung werden 3,0 Teile tert. Butylper-2-ethylhexanoat (TBPEH; Hersteller: Peroxid Chemie) innerhalb von 4,5 Stunden zugegeben. Während der Zugabe der Monomerenmischung und des Peroxids beträgt die Reaktionstemperatur 140°C. Diese Temperatur wird nach Beendigung der Zugabe des Peroxids noch für eine Stunde gehalten. Dann wird das Xylol bei verminderndem Druck entfernt, das Kunsthars auf 180°C erhitzt und aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das erhaltene Polyacrylatharz weist ein Epoxidäquivalentgewicht von 686 g/mol auf.

### 2. Herstellung der Komponente (A)

67,2 Gewichtsteile Dodecandisäure werden zusammen mit 29,8 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußföhler eingewogen. Die Mischung wird langsam erhitzt bis Rückfluß einsetzt und 3 Stunden unter Rückfluß belassen. Danach wird die entstandene Essigsäure abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt nochmals mit 3,00 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid versetzt und für eine Stunde auf Rückflußtemperatur erhitzt. Schließlich wird die entstandene Essigsäure abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgela-  
sen.

### 3. Herstellung der Komponente (B)

3.1. 153,3 g Hexandiol-1,6, 370,6 g Trimethylolpropan, 119,9 g Diethylenglykol und 1419,3 g Hexahydrophthalsäureanhydrid werden in einen Reaktionskessel eingewogen.

Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 160 erreicht hat wird abgekühlt und bei 100°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (TG) von 26°C auf.

3.2. 612,9 g Cyclohexanmethanol-1,4, 513,9 g Bernsteinsäureanhydrid, 792,4 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 328,8 g Trimethylolpropan werden in einen Reaktionskessel eingewogen. Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 135 erreicht hat, wird abgekühlt und bei 100°C aus dem

Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (TG) von 25°C auf.

### 5. Herstellung erfundungsgemäßer Pulverklarlacke

4.1. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 124 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 438 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 48,8 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 32,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 813 g Benzoin und 8,13 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

4.2. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 126,7 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 553,3 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 53,9 eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 36,0 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 9,0 g Benzoin und 9,0 g eines Verlaufshilfsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA), in einer Vorschneidemühle zerkleinert und gemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

### 5. Herstellung von Pulverklarlacken des Standes der Technik

#### 5.1. Herstellung eines gemäß der Lehre der EP-A-299 420 modifizierten polymeren Anhydrids

874 Gewichtsteile der gemäß Punkt 2. hergestellten Komponente (A) werden mit 97,8 Gewichtsteilen Trimethylolpropan versetzt und die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei 130°C gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

#### 5.2. Herstellung eines Pulverklarlackes gemäß Lehre der EP-A-299 420

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrids, 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG) 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG) 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels

auf Polyacrylatbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack ist so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß – wie in den gemäß Punkten 4.1. und 4.2. hergestellten erfundungsgemäßen Pulverlacken – pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxygruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurden jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile – bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% – denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfundungsgemäßen Pulverklarlacken entsprechen.

**5.3. Herstellung eines Pulverklarlackes, der ausschließlich die Komponente (A) als Vernetzungsmittel enthält**

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack sind so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrids enthalten, daß – wie in den gemäß Punkten 4.1. und 4.2. hergestellten erfundungsgemäßen Pulverklarlacken – pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxygruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurde jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile – bezogen auf den Gehalt am Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% – denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfundungsgemäßen Pulverlacken entsprechen.

**6. Herstellung von Zweischichtlackierungen**

Auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete

Wandoberfläche wird ein handelsüblicher, 65  
tierter Basislack so appliziert, daß eine Trockenfilmdicke von 12 bis 15 µm erhalten wird. Der applizierte Basislack wird 10 Minuten bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 80°C getrocknet. Auf die so beschichteten

Stahlbleche werden dann die gemäß Punkt 4.1., 4.2., 5.2. und 5.3. hergestellten Pulverklarlacke elektrostatisch so überlackiert, daß eine Filmdicke des Klarlackes von 50 bis 60 µm erhalten wird. Schließlich werden Basislack und Pulverklarlack 20 Minuten bei 160°C (Objekttemperatur) eingearbeitet.

Die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfundungsgemäßen Pulverklarlacke hergestellt worden sind, zeigen bessere Beständigkeit gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und Methylethylketon, bessere Kratzfestigkeiten, bessere Metalleffekte und sind härter als die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 5.2. und 5.3. hergestellten Pulverklarlacke des Standes der Technik hergestellt worden sind.

**Patentansprüche**

**1. Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem**

**1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird**

**2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Lack ein Polymerfilm gebildet wird**

**3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend**

**4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingearbeitet wird,**

dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (3) eingesetzte Pulverklarlack als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

**A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxygruppen und mindestens eine Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und**

**B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem**

**b1) ein Diol oder eine Mischung aus Dio- len,**

**b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und**

**b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden**

**in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden**

**enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf**

**acrylatharz als Bindemittel entstehen, was gekennzeichnet, daß sie als Vernetzungsmittel eine Mischung aus**

**A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung,**

die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Säure-anhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und  
B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxyl-  
gruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhält-  
lich ist, indem

- b1) ein Dial oder eine Mischung aus Dio-  
len,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül 10  
mindestens drei funktionelle Gruppen,  
ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Ami-  
no-, sekundären Amino-, Carboxyl- und  
Säureanhydridgruppen, wobei eine Säure-  
anhydridgruppe als zu zwei Carboxyl- 15  
gruppen äquivalent angesehen wird, ent-  
hält oder eine Mischung aus solchen Ver-  
bindungen und
- b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäu-  
reanhydrid oder eine Mischung aus Dicar- 20  
bonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhy-  
driden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) =  
0,0 : bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyester-  
harz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umge- 25  
setzt werden

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf  
(A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der in Stufe (1) aufgebrachte Basis- 30  
lack ein Metallpigment, vorzugsweise ein Alumini-  
umplättchenpigment, enthält.

4. Verfahren oder Pulverlacke nach Anspruch 1  
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kompo-  
nente (A) ein Polyanhydrid einer aliphatischen oder 35  
cycloaliphatischen Polycarbonsäure, vorzugsweise  
einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicar-  
bonsäure ist.

5. Verwendung der Pulverlacke nach Anspruch 2  
oder 4 als Pulverklarlacke zur Herstellung von 40  
Zweischichtlackierungen, wobei die Zweischicht-  
lackierungen herstellbar sind, indem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substrat-  
oberfläche aufgebracht wird
- 2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Lack ein 45  
Polymerfilm gebildet wird
- 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pul-  
verklarlack gemäß Anspruch 2 oder 4, aufge-  
bracht wird und anschließend
- 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pul- 50  
verklarlackschicht eingebrannt wird.

**- Leerseite -**